Aus dem Laboratorium für Materialkunde und Metallurgie des zahnärztlichen Instituts der Universität Berlin
(Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck)

Versuche, die Adsorptionsfähigkeit der Silikatzemente zu bestimmen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des

Zahnärztlichen Doktorgrades

an der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

vorgelegt von

Hans Muhs
Zahnarzt aus Berlin

Tag der Promotion: 10. 5. 1939

Druck: Karl u. Richard Hoffmann, Bln.-Charlottenburg Schillerstr. 44.

M 59

Gedruckt mit Genehmigung

der

Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Siebeck

Referent: Prof. Dr. Schoenbeck

Korreferent: Prof. Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0202

Auch heute noch gibt die Silikatzementfüllung für den Praktiker zu Beanstandungen Anlaß. Diese liegen nicht nur auf dem Gebiet der Pulpaschädigungen unter Silikatzementfüllungen, die trotz vieler Verbesserungen der Materialien und Methoden immer wieder auftreten, sondern es sind auch noch andere Nachteile vorhanden. Zu diesen können wir die oft nicht genügende Kantenfestigkeit und die häufig auftretende Verfärbung der Füllungen rechnen.

Die Verfärbungen an Silikatzementfüllungen finden sich immer wieder und auch an Füllungen, die mit größter Vorsicht und kunstgerecht gelegt worden sind. Die verschiedensten Ursachen können hierfür verantwortlich sein. Ausscheiden sollen alle die Fälle, bei denen es zu Verfärbungen des Zahnes kommt infolge von Nekrose und Gangrän der Pulpa. Die an lebenden Zähnen entstandenen Verfärbungen von Silikatzementfüllungen können verschiedener Natur sein; sie können beruhen auf:

1. Unreinen Chemikalien bei der Herstellung der Silikate,
2. Ungeeigneten Materialen bei der Verarbeitung,
3. Adsorption im Mund nach der Fertigstellung der Füllung.

1. Verfärbungen, die sich aus der Herstellung der Silikatzemente ergeben, beruhen oft auf unreinen Chemikalien. Ganz besonders sind die Eisenverbindungen, die im Zementpulver enthalten sind, hierfür verantwortlich zu machen. Die färbende Wirkung des Eisens wird ausgelöst durch die Reaktion mit dem rhodanhaltigen Speichel oder mit dem Schwefelwasserstoff des Mundes.

Ferner sind von Bedeutung für die Farbbeständigkeit der Füllung die Eigenschaften der Farbstoffe, die zur Färbung des Sikatzements verwendet werden. Sie müssen selbstverständlich ungiftig und an sich farbbeständig sein. Aber auch die Art ihrer Mischung mit dem Pulver des Silikatzementes ist nach Geyer (1) von Bedeutung. Wird

der Farbkörper dem Silikatpulver nur mechanisch beigemischt, so ist er auch in der fertigen Füllung in keiner chemischen Bindung mit dem Silikatzement, sondern ist in der Füllung in feinster Verteilung enthalten. Diese feinen Teile an der Oberfläche der Füllung sind allen Beanspruchungen ausgesetzt und können naturgemäß bei ihrer nur mechanischen Bindung an das Silikatzement verhältnismäßig leicht ausgewaschen werden. Schon dies allein würde zu Verfärbungen führen; hinzu kommt, daß sich in die ausgewaschenen Stellen Beläge anlagern und hierdurch weiterhin Verfärbungen begünstigt werden.

Bei der zweiten Art der Mischung von Farbkörpern mit dem Silikatpulver werden die Farbkörper den Grundstoffen des Silikatzementes bereits während des chemischen Herstellungsprozesses, der bei hohen Temperaturen im Schmelzofen verläuft, zugemengt. Bei diesem Verfahren tritt eine sehr innige Verbindung von Pulver und Farbstoff ein, die auch nach erfolgter Pulverisierung erhalten bleibt, und so die fertige Füllung besser vor Verfärbung schützt. Geyer (1) ist also der Meinung, daß diese Art der Mischung die bessere ist.

2. Bekannt ist, daß ungeeignete Verarbeitung des Silikatzementes Verfärbungen begünstigt. Nur peinlichste Sauberkeit ergibt einwandfreie Resultate. Das Mischen des Pulvers mit der Flüssigkeit hat auf einer nur hierzu benutzten Glasplatte zu geschehen. Zum Vermengen sind nur Knochen- oder Achatspatel zulässig. Metallspatel geben Metallteile beim Vermischen ab und färben die Masse dunkel (Sachs 2). Auch Tantalspatel lehnt Schönbeck ab (3), da sie „zwar chemisch genügend Widerstand besitzen, aber beim Anrühren durch das glasartige Pulvermaterial im Laufe der Zeit beeinflußt werden und somit der Füllung färbende Bestandteile einverleiben". Dieck (4) hat Versuche mit einem vergoldeten Metallspatel angestellt. Selbst bei diesem treten Verfärbungen auf.

Eine weitere Fehlerquelle für die Farbbeständigkeit der Silikatzementfüllung ist ein falsches Mischungsverhältnis von Pulver und Säure. Sowohl bei zu dünnem wie auch bei zu steifem Anrühren der Füllung ergibt sich nach

Bremner (5) Porosität des erhärteten Zements, die Verfärbungen begünstigen soll.

3. Aber auch bei völlig einwandfreiem Material und fehlerfreier Verarbeitung treten Verfärbungen an Silikatzementfüllungen auf. Selbst Füllungen, die mit äußerster Sorgfalt gelegt worden sind, und die zunächst auch als einwandfrei zu bezeichnen waren, werden im Verlauf von Monaten und Jahren unansehnlich. Wenn diese Schäden nun nach so langer Zeit auftreten, so ist wohl bewiesen, daß es sich hierbei kaum um Fehler in der Verarbeitung handelt, sondern daß sie eben im verarbeiteten Material selbst liegen.

Jedoch auch ganz frisch gelegte Füllungen sind Verfärbungen unterworfen. Diese beruhen dann auf Adsorption. Dieck (4) gibt an, „daß die Silikatzemente in frischem Zustand sehr leicht Farbstoffe von außen annehmen, wozu in der Mundhöhle Gelegenheit gegeben sein kann; jedoch beschränkt sich die Verfärbung dann auf die Oberfläche der Füllungsmasse und dringt bei genügender Dichte nicht in die Tiefe vor." Feiche (6) teilt mit, daß nachträglich Verfärbungen auftreten können durch Arzneimittel, die Eisen enthalten. Strümpell (7) gibt einen Fall an, wo neugelegte Silikatfüllungen nach dem Genuß von Blaubeersaft stark verfärbt wurden. Erst durch Polieren konnten sie wieder entfärbt werden. Strümpell will in diesem Fall beobachtet haben, daß sich verschiedene Marken von Silikaten verschieden verhielten. Bei dem einen Silikat ging die Verfärbung unter dem Einfluß der Alkaleszenz des Speichels von allein zurück, bei dem anderen Material konnte sie erst durch Polieren entfernt werden. Bei seinen weiteren Untersuchungen hat er dann Füllungen in eine Lösung von Methylenblau gelegt und festgestellt, „daß die Flüssigkeit in den verschiedenen Reagenzgläsern schon am nächsten Tag mehr oder weniger helle Färbung angenommen hatte oder ganz farblos geworden war; ein Zeichen, daß der Farbstoff von dem Silikat aufgenommen war. .... Die Präparate ließen sich nicht mehr von dem Farbstoff befreien." Strümpell hat jedoch keine meßbaren Unterlagen angegeben.

Auch von anderen Autoren sind Untersuchungen ähnlicher Art unternommen worden. Präger (8) hat auf einwandfreie Weise Probekörper hergestellt, stets mit gleichmäßig dosierten Mengen von Pulver und Flüssigkeit, hat diese Probekörper dann in einer den Mundverhältnissen möglichst entsprechenden Weise 24 Stunden aufbewahrt und dann die Füllungen in verschiedene Farblösungen gelegt. Verschiedene Farblösungen gaben folgende Resultate:

Farbstoff:	*Eindringetiefe*	*Oberflächenfärbung*
Methylenblau 0,005 %	gering	stark, gleichmäßig
Eosin 1 %	sehr groß	stark, gleichmäßig
Säurefuxin 1 %	gering	sehr gleichmäßig
Heidelbeersaft	keine.	keine.

Alle ähnlichen Untersuchungen gingen in der gleichen Weise vor. Die Probekörper wurden zerschnitten, und die Autoren stellten die Eindringetiefe fest; in keinem Fall jedoch wurden genaue meßbare Resultate für die Eindringetiefe oder die Adsorption der Farbstoffe geliefert. Diese müssen aber gefunden werden, wenn die Untersuchungen wissenschaftlichen Wert haben sollen.

In dieser Richtung bewegt sich die nachstehende Untersuchung. Von 4 verschiedenen Sorten von bekannten Silikatzementen wurden Probekörper von stets gleicher Größe hergestellt. Es wurde größte Sorgfalt darauf gelegt, stets mit gleichen Mengen von Pulver und Flüssigkeit zu arbeiten, abgemessen wurden sie aber nicht, da

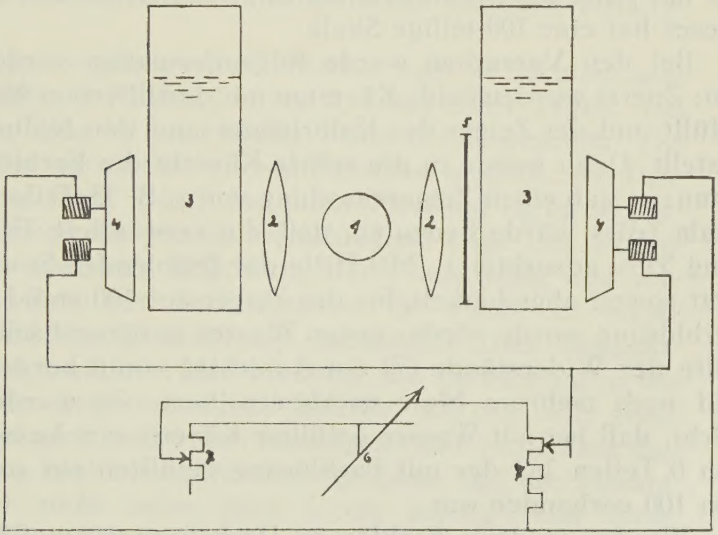
1. die Verhältnisse der Praxis nachgeahmt werden sollten,
2. die Hersteller keine Zahlen angeben.

Die Füllungen wurden dann in gleicher, der Praxis entsprechenden Konsistenz in Formen gebracht. Von der auf einmal angerührten Menge wurden immer 3 Probekörper hergestellt. Nach dem Erhärten (ungefähr eine Viertelstunde) wurden die Füllungen den Formen entnommen. Jetzt wurde eine von ihnen gleichmäßig mit weißem Wachs umkleidet, die zweite in einen der gebräuchlichen Zahnlacke getaucht, während die dritte in dem Zustand blieb, in dem sie aus der Form kam. Dann wurden alle 3 Probekörper

für 24 Stunden in den Hygrophor gelegt und kamen dann, nachdem das Wachs (bezw. der Lack) mechanisch entfernt worden war, in verschiedene Farblösungen.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen wurde nicht versucht, aus der Verfärbung der Probekörper Ergebnisse zu finden; die Messungen, die die Tiefe des Eindringens der Farblösung in das Innere der Körper feststellen wollten, haben keinen Anspruch auf Genauigkeit. Genaue Messungen dagegen sind möglich, wenn es gelingt, die Größe der Abgabe des Farbstoffes von der Lösung an die Probekörper festzulegen. Dies ist zu erreichen mit Hilfe des lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. B. Lange, das auf dem Prinzip der Halbleiterphotozellen beruht.

Das von mir benutzte Instrument hat folgenden Aufbau und folgende Schaltung.



Das Kolorimeter besteht aus einer Lampe beliebiger Stromart und Spannung. Die Strahlung der Lampe (1) wird

durch 2 Linsen (2) parallel gerichtet und fällt durch die beiden Küvetten (3) auf zwei Selenphotoelemente (4). Diese Photoelemente liefern bei Belichtung elektrischen Strom, welcher der Beleuchtungsstärke entspricht, der sie ausgesetzt sind. Diese aber ist abhängig von der Konzentration der in den Küvetten befindlichen Lösung. Vor der rechten Küvette befindet sich eine Irisblende (5), die eine beliebige Abdeckung des Lampenlichtes ermöglicht. Die Empfindlichkeit des Lampenlichts wird auf dem Meßinstrument (6) abgelesen, vor dem sich 2 Drehwiderstände (7) für die Einstellung der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes befinden.

Das Kolorimeter arbeitet nun so, daß bei gleicher Beleuchtungsstärke der Photozellen, d. h. bei gleichen Flüssigkeiten in den Küvetten, kein Strom durch das Meßinstrument fließt. Wird dagegen die Lösung einer Küvette verändert, so werden die Photozellen verschieden belichtet, es entsteht also in einer der Photozellen ein Stromstoß, der mit Hilfe des Meßinstrumentes gemessen werden kann. Dieses hat eine 100-teilige Skala.

Bei den Versuchen wurde folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wurden beide Küvetten mit destilliertem Wasser gefüllt und der Zeiger des Kolorimeters auf den Nullpunkt gestellt. Dann wurde in die rechte Küvette die Farblösung getan; es gab einen Zeigerausschlag von z. B. 35 Teilen der Skala (dies würde bedeuten, daß die verwendete Farblösung 35 % adsorbiert). Mit Hilfe der Irisblende (5) wurde jetzt soweit abgedunkelt, bis der Zeiger auf 100 stand. Die Farblösung wurde wieder gegen Wasser ausgewechselt, mit Hilfe der Widerstände (7) ein Ausschlag von 0 hergestellt und noch mehrere Male nachkontrolliert. So wurde erreicht, daß bei mit Wasser gefüllter Küvette ein Ausschlag von 0 Teilen, bei der mit Farblösung gefüllten ein solcher von 100 vorhanden war.

Werden in diese Farblösung Probekörper aus Silikatzement gelegt, so adsorbieren sie Farbstoff aus der Lösung. Die Lösung gibt den Farbstoff ab, wird also heller werden. Hatte sie ursprünglich im Kolorimeter einen Zeigerausschlag von 100, so würde ein solcher von 90, nachdem ein Probekörper in der Lösung gelegen hat, besagen, daß die

Lösung 10 % Farbstoff abgegeben, der Probekörper also 10 % adsorbiert hat. Nach dieser Methode wurden an verschiedenen Silikatzementen in verschiedenen Farblösungen Untersuchungen gemacht.

Die dem Hygrophor entnommenen Probekörper wurden in die Farblösungen gelegt und ihre Adsorption gemessen. Zunächst wurde mit einer Farbstoffmenge von von 20 ccm gearbeitet; es stellte sich jedoch heraus, daß bei dieser Menge die Adsorption verhältnismäßig langsam meßbare Ergebnisse ergab. Als deshalb nur 5 ccm verwendet wurden, gab es bedeutend schneller brauchbare Resultate. Eine Methylenblaulösung z. B. war nach ca. 4 Wochen ziemlich klar geworden. Diese bei 5 ccm umso schnellere Reaktion ist wohl so zu erklären, daß der Probekörper, unabhängig von der Menge der Farblösung, immer nur die gleiche Menge des Farbstoffes adsorbiert. Bei einer kleinen Flüssigkeitsmenge gibt diese also auch nur genau so viel Farbstoff ab, wie bei einer großen, nur ist bei der kleinen Menge die Differenz schneller bemerkbar.

Die Messungen wurden zunächst nach 24 Stunden ausgeführt, dann in Abständen von 2, 4 und mehr Tagen. Bei den Messungen ist eine kleine Fehlerquelle gegeben. Die Messung ist nur in besonderen Küvetten möglich; die Probekörper mußten jedoch bei jeder Messung entfernt werden, da durch die jeweils verschiedene Lage der Probekörper verschiedene Belichtung der Photozellen und verschiedene Resultate herauskamen. Es wurde so vorgegangen, daß die Probekörper in gewöhnlichen Reagenzgläsern lagen und vor der Messung die Farblösung in die Meßküvetten gegossen wurde. Hierbei ließ sich trotz größter Sorgfalt nach mehreren Messungen nicht vermeiden, daß Spuren von Farblösung verloren gingeen, und die Flüssigkeitsmenge nicht mehr ganz 5 ccm betrug. Um diese Fehlerquelle möglichst klein zu haben, wurde danach gestrebt, mit wenig Messungen auszukommen. Es wurde versucht, Untersuchungen an folgenden Lösungen durchzuführen:

1. 0,004 % Methylenblaulösung
2. 0,01 % Fuchsinrotlösung
3. Fruchtsaftlösungen.

1. Es folgen die Ergebnisse der 0,004 % Methylenblaulösung. In der Tabelle sind die Ergebnisse der einzelnen Fabrikate zusammengestellt, und zwar zunächst die Probekörper, die ohne Vorbehandlung in die Farblösung gelegt wurden.

Tage	Idra	FP7	Havard	Degussa
1	18	26	20	24
3	47	68	47	55
6	66	79	62	87
10	85	89	83	95
14	90	93	87	98
30	97	100	98	100

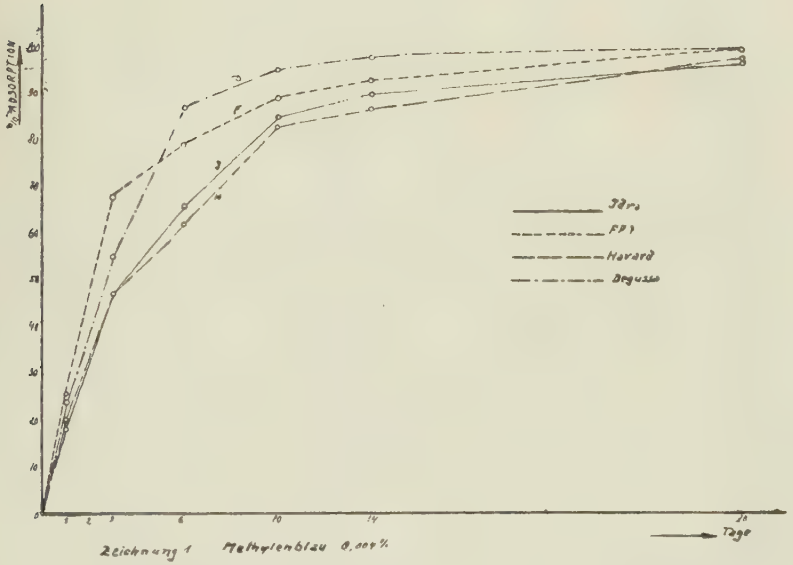
Es zeigt sich, daß besonders in den ersten Tagen Degussa und EP 7 stärker adsorbieren, und daß schon nach 10 Tagen eine fast völlige Aufhellung der Farblösung eintritt (siehe Zeichnung 1).

Ferner sind die Ergebnisse der verschieden vorbehandelten Probekörper zusammengestellt worden. (Unv. = ohne Vorbehandlung; W = Wachs; L = Lack).

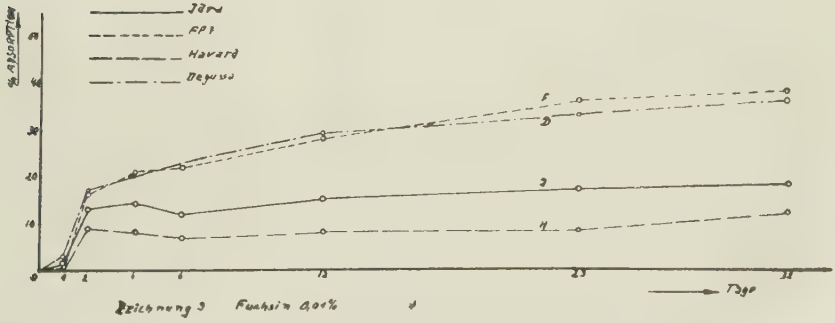
Tage	Idra			FP7			Havard			Degussa		
	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.
1	18	22	26	26	32	28	20	20	31	24	30	28
3	47	43	55	68	54	55	47	42	49	55	58	52
6	66	63	77	79	82	76	62	58	80	87	78	79
10	85	77	85	89	91	82	83	75	83	95	94	86
14	90	90	97	93	95	87	86	83	88	98	97	97
30	97	97	100	100	100	98	98	96	98	100	100	100

Auch hier zeigt sich in den ersten Tagen unter den verschiedenen Bedingungen die stärkere Adsorption bei Degussa und FP 7, die aber nach etwa 10 Tagen bei allen verwendeten Präparaten ziemlich ausgeglichen ist (siehe Zeichnung 2). Interessant ist festzustellen, daß die Isolierung mit Wachs oder Lack keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Dies ist durchaus verständlich; nach dem 24-stündigen Liegen im Hygrophor ist das erste Stadium der Abbindung des Silikatzements eben schon beendet, und die veränderten Bedingungen haben keinen großen Einfluß mehr. Die etwas erhöhte Adsorption in den ersten Tagen bei Verwendung von Wachs oder Lack zur Isolierung führe ich darauf

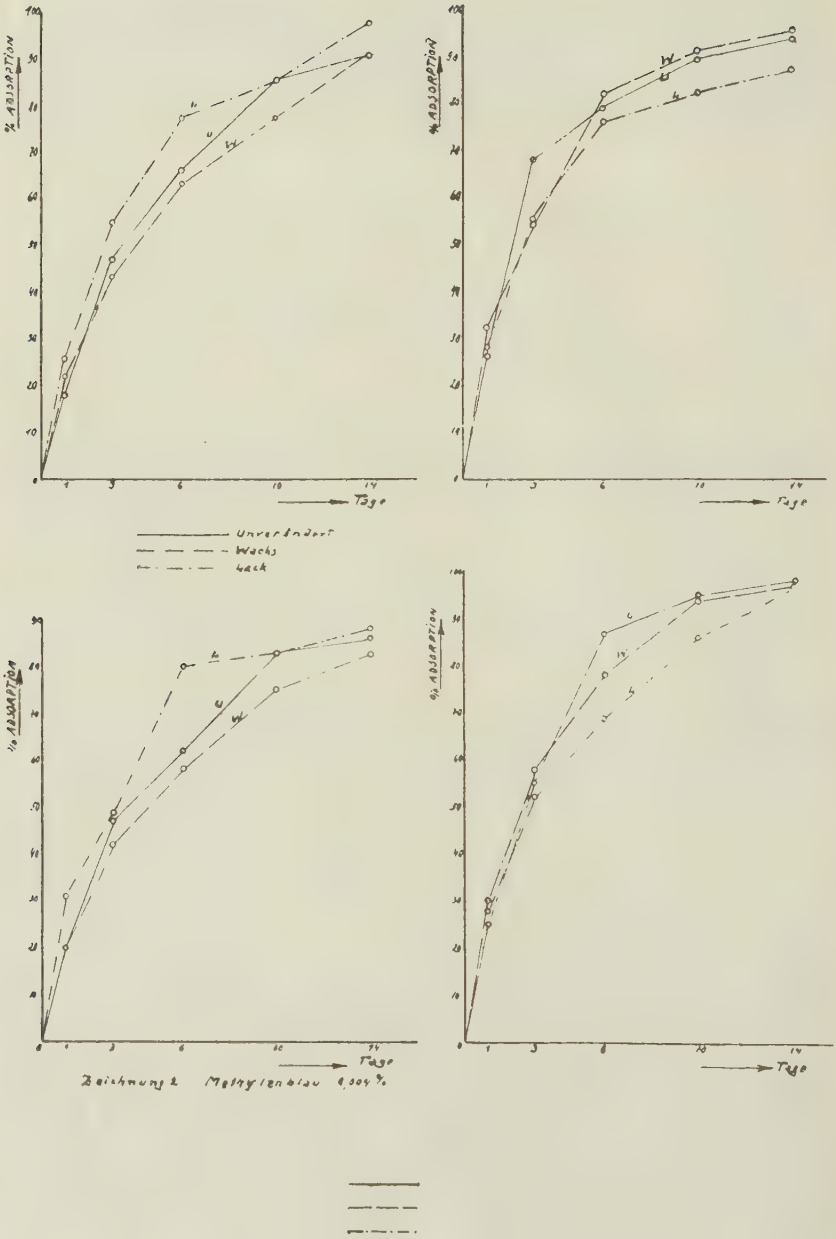
zurück, daß trotz der mechanischen Säuberung der Probekörper kleine Reste von Wachs bzw. Lack auf ihnen zurückblieben, und daß diese die stärkere Adsorption verursachten.



Zeichnung 1 Methylenblau 0,001%



Zeichnung 2 Fuchsin 0,01%


% Absorption
Tage
Unverändert
Wachs
Lack
Bezeichnung: Methylenblau 0,004 %

2. Untersuchungen mit einer 0,01 % Fuchsinlösung. Die Ergebnisse (Abb. 3 u. 4):

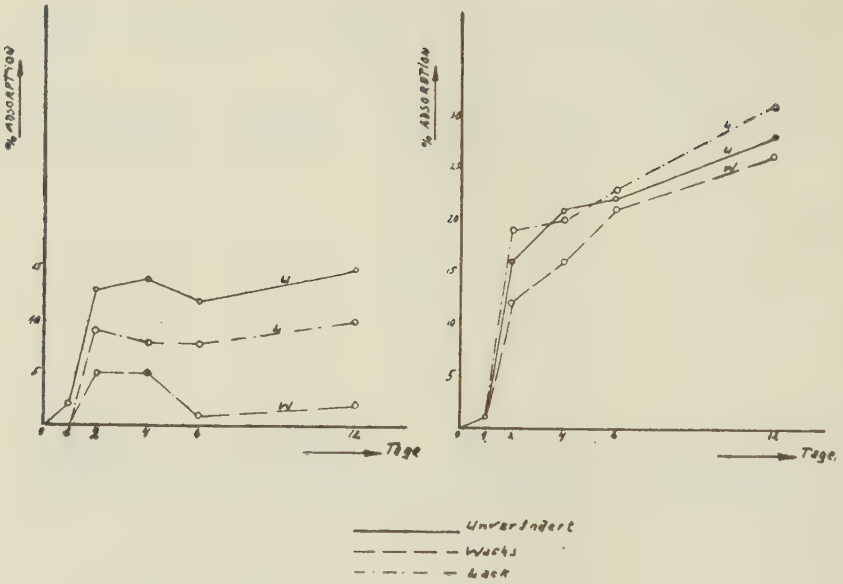
Tage	Idra	FP7	Havard	Degussa
1	2	1	0	3
2	13	16	9	17
4	14	21	8	20
6	12	22	7	23
12	15	28	8	29
23	17	36	8	33
32	18	38	12	36
46	20	46	14	36
87	22	36	13	31

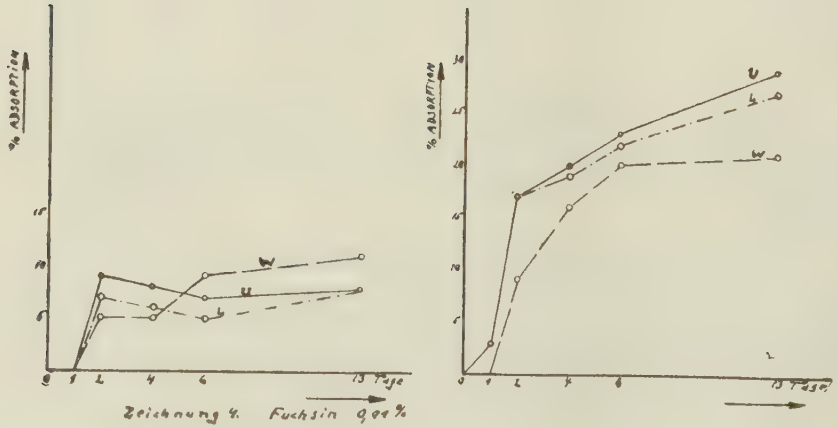
Tage	Idra			FP7			Havard			Degussa		
	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.	Unv.	W.	L.
1	2	0	0	1	1	1	0	0	0	3	0	3
2	13	5	9	16	12	19	9	5	7	17	9	17
4	14	5	8	21	16	20	8	5	6	20	16	19
6	12	1	8	22	21	23	7	9	5	23	20	22
12	15	2	10	28	26	31	8	11	8	29	21	17
23	17	2	10	36	35	38	9	16	8	33	23	32
32	18	4	13	38	39	38	12	20	12	36	25	32
46	20	10	17	40	38	27	14	30	15	36	25	35
87	22	10	15	36	40	32	13	20	10	31	20	35

Bei der Fuchsinlösung ergeben sich bedeutend niedrigere Adsorptionswerte, obwohl die Lösung ungefähr die gleiche Stärke im Kolorimeter hatte wie die Methylenblaulösung.

Es zeigt sich auch hier die stärkere Adsorption von Degussa und FP 7, und außerdem eine Beobachtung, die auch in der Praxis festgestellt wurde, nämlich die bessere Isolation von Wachs gegenüber dem Lack. Das Harvard-Zement macht allerdings eine Ausnahme.

Von Interesse war die Frage, ob Veränderungen beim Anrühren des Silikatzementes sich in der Adsorption bemerkbar machen. Es wurden Proben vom Degussa-Zement aus ganz weich angerührtem Silikat in die Farblösungen gelegt, jedoch auch hier erst nach 24stündigem Lagern im Hygrophor.





Zeichnung 4. Fuchsin 0,05 %

Degussa-Zement.

Tage	Methylenblau 0,004 %		Fuchsin 0,01 %	
	Normal	Weich	Normal	Weich
1	24	27	3	3
2	42	57	17	11
4	68	84	20	17
6	87	88	23	19
12	96	96	29	25
23	100	100	33	28
32			36	33
46			36	31
87			31	26

In der Methylenblaulösung ist ein deutlicher Einfluß des falsch angerührten Silikats in den ersten Tagen erkennbar, beim Fuchsin jedoch nicht.

3. Außerdem wurde versucht, Untersuchungen an Fruchtsäften wie Kirsch- und Blaubeersaft durchzuführen. Hier zeigten sich ebenfalls nach kurzer Zeit Verfärbungen der Probekörper; genaue Ergebnisse lassen sich aber nicht erzielen, da sekundäre Trübungen der Farblösungen auftraten. Diese sind wohl so zu erklären, daß in den Silikatzementen noch nach 24 Stunden chemische Prozesse (z. B. Säureabgabe) vor sich gehen, und in den leicht beeinflußbaren Fruchtsäften Farbumschläge durch Zementsäuren entstehen. Außerdem trat in ihnen Schimmelbildung auf; diese konnte durch Aufkochen der Farblösung mit Thymol weitgehend eingeschränkt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß frisch gelegte Silikatfüllungen in den ersten Stunden vor stark färbenden Stoffen zu schützen sind. Denn wenn noch nach 24 Stunden Erhärtungszeit die von mir verwendeten, nicht einmal starken Farbstoffe Verfärbungen verursachen, so ist selbstverständlich diese Gefahr in den ersten Stunden nach Herstellung der Füllung bedeutend größer.

Ferner zeigt sich, daß die Silikatzemente auch im Hinblick auf die Farbbeständigkeit noch verbesserungsfähig sind. Dies beweisen die Unterschiede der einzelnen Fabrikate hinsichtlich ihrer Adsorptionskraft.

Zum Schluß der Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Schoenbeck für die Ueberlassung des Themas und die Uebernahme des Referates herzlichst danken.

Literaturnachweis.

1. Geyer: Ueber Silikatzemente.
   D. Z. W. 1924, H. 10.
2. Sachs: Das Füllen der Zähne.
   Handbuch der Zahnheilkunde 4. Aufl. 1924, S. 434.
3. Schoenbeck: Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Materialkunde. 2. Aufl. 1931, S. 133.
4. Dieck: Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente.
   Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, 1922, S. 302.
5. Bremner: Verfärbung der Silikatzemente.
   D. Z. W. 1934, H. 47.
6. Feische: Fehlerquellen bei der Farbmischung der Silikatzemente.
   Inaug.-Diss. Leipzig 1935, S. 17.
7. Strümpel: Einiges über das Verfärben der Silikatzemente.
   D. Z. W. 1908, S. 969.
8. Präger: Neue Untersuchungen über Silikatzemente.
   D. Z. W. 1930, H. 8.

Lebenslauf.

Am 30. Dezember 1907 wurde ich als Sohn des jetzigen Amtsrats i. R. Otto Muhs in Berlin-Wilmersdorf geboren. Ostern 1928 legte ich auf der Treitschke-Schule, Reform-Realgymnasium in Berlin-Wilmersdorf die Reifeprüfung ab. Anschließend widmete ich mich in Berlin und Tübingen dem Studium der Zahnheilkunde und erhielt 1935 in Berlin die zahnärztliche Approbation. Seitdem war in Eschwege, Teltow und Berlin als Assistent und Vertreter tätig.